

УДК 541.64:537.226

РЕЛАКСАЦИЯ ЛИГАНДОВ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНСЕМИКАРБАЗИДОВ

© 2000 г. В. А. Виленский, Б. А. Купорев, Л. А. Гончаренко

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
253660 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 27.05.99 г.
Принята в печать 14.12.99 г.

Проведены исследования металлосодержащих полиуретансемикарбазидов. Показано, что валентность ионов металлов в лигандах определяет сложность их взаимодействия с донорными группами жестких блоков. Рассчитано усилие сопротивления молекулярных цепей диссипации лиганда электрическим потенциалом.

Работами [1–4] было показано, что процессы структурообразования в полиуретансемикарбазидах (ПУС), инициированные ацетатами металлов, протекают при одновременном воздействии на систему микрофазового разделения термодинамически несовместимых сегментов полимера и химического межмолекулярного сшивания поливалентными ионами металлов. Однако валентность определяет не только участие металла в молекулярном сшивании и межмолекулярном координировании, но и его способность к координационному взаимодействию с полярными группами. Последние, кроме собственно формирования лиганда, способны изменять форму сферы координирования под влиянием перехода полимера из одного физического состояния в другое при воздействии температуры и электрического поля. В этой связи представляло интерес исследовать протекающие в таких условиях процессы релаксации в полимерах, отличающихся валентностью ионов металлов в составе жестких блоков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе синтезировали ПУС, состоящие из олиготетраметиленгликоля с М-1000, 4,4'-дифенилметандиизоцианата, пиromеллитового диангидрида и дигидразида изофталевой кислоты. Исходный полимер содержал кислотные группировки, способные к замещению водорода на ион металла. Переход от кислотной формы ПУС(Н) к солевой ПУС(Mt) осуществляли введением раствора ацетата металла ($\text{Ac}(\text{K}^+)$, $\text{Ac}(\text{Ba}^{2+})$, $\text{Ac}(\text{Fe}^{3+})$) в ДМФА в раствор ПУС в том же растворителе из

расчета 100 мол. % ионов металла на соответствующее количество ионов водорода. Выбор ионов металлов в лигандах был обусловлен следующими требованиями. Они должны обладать способностью, во-первых, к межмолекулярному координированию (K^+); во-вторых, к межмолекулярному координированию и межцепной ионной сшивке (Ba^{2+}) и, наконец, к координированию и образованию ионного трехмерного узла сшивки, как в случае (Fe^{3+}).

Полимеры исследовали на установке, включающей комбинированный цифровой прибор ЩЗ01-1 и температурную камеру с ячейкой для помещения образцов между плоскими полированными электродами из фтористой бронзы с постоянным удельным давлением 0.1 МПа. Измерения проводили в воздушной среде в режиме термостатирования с точностью ± 1 К при температурах 283, 333 и 363 К. Выбор температур обоснован особенностями структуры исследованных полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [5], что сегментированный ПУС включает гибкую олигоэфирную матрицу с температурой стеклования порядка 223–243 К; диспергированные в ней ассоциаты жестких блоков (жесткие домены) с $T_c = 353$ –390 К и переходные слои с $T_c = 303$ –333 К.

Теплофизические исследования ПУС [6] показали, что при постепенном повышении температуры происходит последовательное размораживание

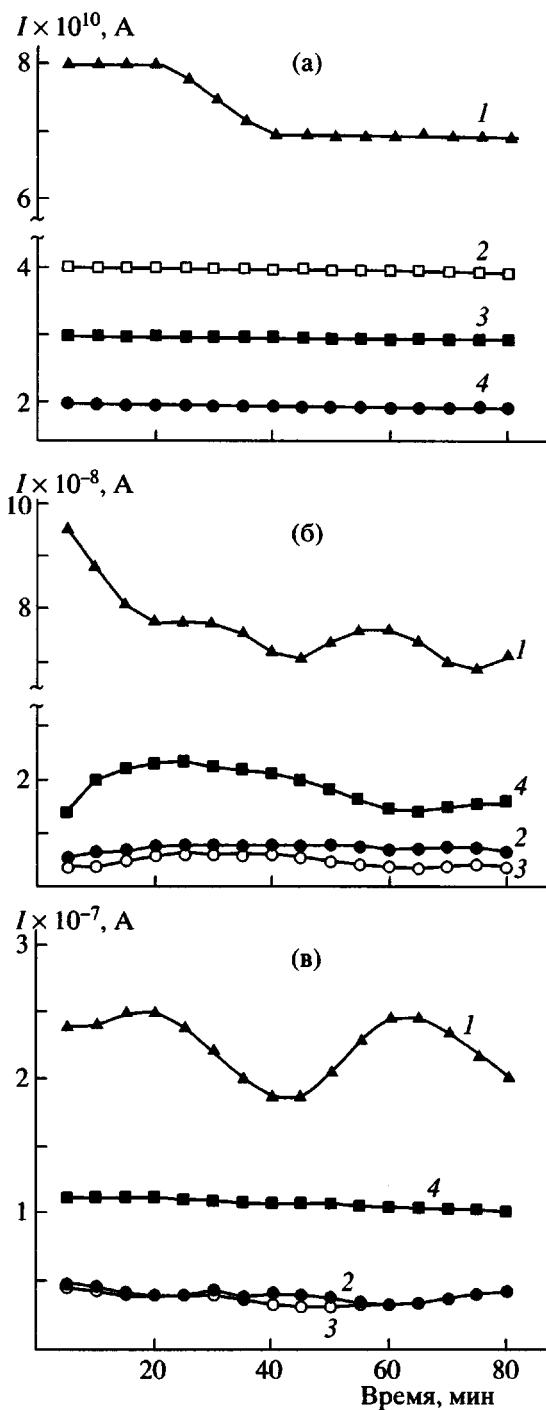


Рис. 1. Зависимость релаксации тока в металлошипных ПУС от времени при $V = 0.8\text{ В}$ и $T = 283$ (а), 333 (б), 363 К (в).

перечисленных элементов структуры сегментированного полимера и переход их соответственно из стеклообразного состояния в высокоэластическое и вязкотекущее состояния. Переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние олигоэфир-

ной матрицы может повлечь развитие релаксационных процессов в структуре ПУС под влиянием изменения структуры лиганда. Эти релаксационные процессы должны усиливаться по мере вовлечения переходных областей и жестких доменов как частей структуры, элементами которой являются лиганды.

На рис. 1а приведены данные по релаксации постоянного тока при потенциале $V = 0.8\text{ В}$, приложенном к образцу, в котором переходные области и жесткие домены находились в застеклованном состоянии. Видно, что для полимеров, у которых функция иона многофакторна (Ba^{2+} и Fe^{3+}), релаксация тока не происходит, когда олигоэфирная матрица находится в высокоэластическом состоянии.

Кривая релаксации для ПУС(К) имеет индукционный период ~ 20 мин, после которого релаксационный процесс описывается одной экспонентой. Следует обратить внимание на то, что для указанного образца характерны более высокие значения проводимости при 283 К в ряду исследованных полимеров. При повышении температуры измерения до 333 К , когда переходные слои приобретают высокоэластические свойства, происходит резкое изменение картины релаксации тока (рис. 1б). Видно, что при указанной температуре значительно возрастает проводимость образцов, что обусловлено включением в кинетическое движение не только гибких, но и части несегрегированных жестких блоков. Хотя в целом проводимость возросла на 2 порядка, однако для ПУС(Ба) и ПУС(Фе) релаксация тока не наблюдается, что объясняется наличием межцепочных ионных связей. Их энергия составляет 918 кДж/моль . Последнее подтверждается тем, что полимеры ПУС(Н) и ПУС(К), для которых характерны межмолекулярные водородные связи или координационные взаимодействия, проявляют сильную нелинейную зависимость релаксационных процессов от времени.

Весьма показательной является форма кривой для полимера ПУС(К), которая представляет суммацию экспоненциальной и синусоидальной функций. Периодичность процесса релаксации тока дает основания предположить, что наблюданное явление возникает как результат реакции упругих сегментов цепей, включающих лиганд, на действие электрического поля, стремящегося дисципировать лиганд. Верность этого предположе-

ния подтверждается расчетами силы (F , Н), с которой электрическое поле стремится преодолеть вязкое сопротивление полимерной матрицы, находящейся в различных физических состояниях. Величина силы рассчитывается по формуле [6]

$$F = K \Delta I U,$$

где $K = 1000$ – системный коэффициент пересчета Дж в Н; ΔI – максимальное приращение величины тока в синусоиде, А; U – напряжение, В. Оказалось, что $F_{283\text{ К}} = 8 \times 10^{-8}$ Н; $F_{333\text{ К}} = 2 \times 10^{-6}$ Н; $F_{363\text{ К}} = 3 \times 10^{-5}$ Н.

Эти результаты согласуются с данными, полученными при последующем нагревании образцов до 363 К, когда в процессы сегментальной релаксации включаются жесткие блоки и весь полимер переходит в высокоэластическое состояние. Из рис. 1 видно, что с ростом температуры проводимость увеличивается, но отсутствие лигандов в ПУС(Н), как и связанность ионов металлов (Ва и Fe), исключают релаксацию тока в этих образцах. Кривая же релаксации тока в ПУС(К) практически полностью трансформировалась в периодическую функцию, амплитуда которой выросла вдвое (рис. 1б и 1в). Справедливость такого вывода можно подтвердить, если показать существование зависимости амплитуды синусоиды от величины потенциала, прилагаемого к лиганду, подвижность которого ограничена ковалентными и ионными связями полимера. С этой целью к образцу ПУС(К) при 363 К был приложен последовательно потенциал напряжением 0.2, 0.8 и 1.6 В и измерены кривые релаксации постоянного тока. На рис. 2 приведены результаты этого эксперимента. Видно, что амплитуда синусоидальных колебаний возрастает приблизительно пропорционально квадрату напряжения. Синусоидальная зависимость тока от времени позволила рассчитать силу, с которой потенциал стремится диссилировать лиганд. Эта сила в свою очередь эквивалентна усилию, с которым упругость цепи молекулы препятствует переносу заряда: $F_{0.2\text{ В}} = 4.53 \times 10^{-6}$ Н; $F_{0.8\text{ В}} = 3 \times 10^{-5}$ Н; $F_{1.6\text{ В}} = 1.81 \times 10^{-4}$ Н.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые показано, что интенсивность процессов релаксации лигандов определяется как валентностью ионов, так и физическим состоянием переходных слоев и жестких блоков сегменти-

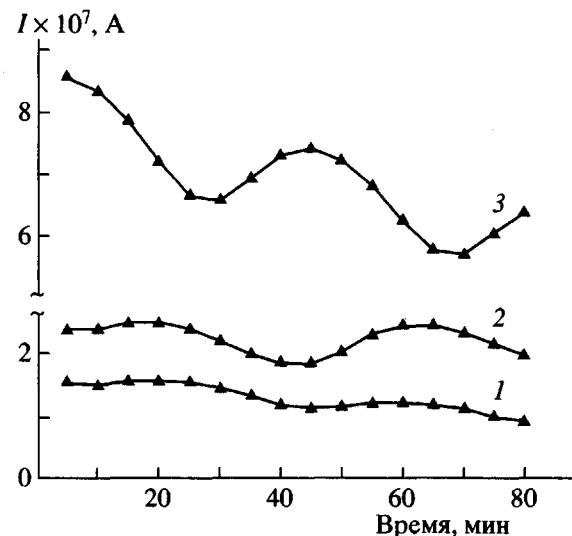


Рис. 2. Зависимость релаксации тока в образце ПУС(К) при 363 К от времени и потенциала $V = 0.2$ (1), 0.8 (2) и 1.6 В (3).

рованного ПУС. Изменение температуры и потенциала электрического поля, действующего на образец ПУС, позволило рассчитать усилие, с которым молекулы полимера препятствуют диссипации лигандов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам отдела синтеза полимеров за предоставление образцов ПУС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Глієва Г., Керча Ю.Ю., Левченко Н.І., Сухорукова С.А. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 8. С. 128.
2. Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Штомпель В.І., Левченко Н.І. // Доповіді НАН України. 1997. № 10. С. 143.
3. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф., Віленський В.А. Липатова Т.Э. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1110.
4. Kosyanchuk L.E., Lipatova T.E., Vilensky V.A., Lipatov Y.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 9. P. 1379.
5. Віленський В.А. // Дис. ... д-ра хим. наук. Київ: Інститут хімії високомолекулярних соєдинень НАН України, 1991.
6. Телеснин Р.В., Яковлев В.Ф. Курс фізики. Електричество. М.: Госучпедгиз Міністерства просвіщення РСФСР, 1960.

Ligand Relaxation in Metal-Containing Poly(urethane semicarbazides)**V. A. Vilenskii, B. A. Kuporev, and L. A. Goncharenko***Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
Khar'kovskoe Shosse 48, Kiev, 253660 Ukraine*

Abstract—Relaxation measurements on metal-containing poly(urethane semicarbazides) showed that the valence of a metal ion in the ligand determines its interaction with donor groups of the rigid blocks. The force of the molecular chain resistance to the electric-field induced ligand dissipation is calculated.